



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001139729 A**(43) Date of publication of application: **22.05.01**

(51) Int. Cl. **C08L 9/00**
C08K 3/04
C08K 3/36
/(C08L 9/00 , C08L 15:00)

(21) Application number: **2000052156**(22) Date of filing: **23.02.00**(30) Priority: **31.08.99 JP 11246190**(71) Applicant: **YOKOHAMA RUBBER CO
LTD:THE**(72) Inventor: **CHINO KEISUKE
ONOI SHUICHI
MIHARA SATOSHI****(54) RUBBER COMPOSITION AND METHOD FOR
PRODUCING THE SAME****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rubber composition improved in wet braking and rolling resistance and good at abrasion resistance.

SOLUTION: This rubber composition is obtained by including 50-90 pts.wt. diene-based resin and 50-10 pts.wt. rubber gels having 16-150 toluene lubricated index (wherein a total of 100 pts.wt.).

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-139729

(P2001-139729A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	
3/36		3/36	
// (C 0 8 L 9/00		(C 0 8 L 9/00	
15:00)		15:00)	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-52156 (P2000-52156)

(22) 出願日 平成12年2月23日 (2000.2.23)

(31) 優先権主張番号 特願平11-246190

(32) 優先日 平成11年8月31日 (1999.8.31)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 知野 圭介

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 尾ノ井 秀一

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ウェット制動及び転がり抵抗を改良し、かつ耐摩耗性の良好なゴム組成物を得る。

【解決手段】 ジエン系ゴム50～90重量部及びトルエン膨潤指数が16～150のゲル化ゴム50～10重量部（但し合計で100重量部）を含んで成るゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジエン系ゴム 50～90 重量部及びトルエン膨潤指数が 16～150 のゲル化ゴム 50～10 重量部（但し合計で 100 重量部）を含んで成るゴム組成物。

【請求項 2】 ジエン系ゴムのガラス転移温度が、ゲル化ゴムのガラス転移温度よりも 10℃以上低い請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 3】 酸無水物骨格を 0.1 重量%以上含むゲル化ゴムを配合した請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

【請求項 4】 ジエン系ゴムのガラス転移温度がゲル化ゴムの転移温度より 10℃以上低い、ジエン系ゴム 50～90 重量部とゲル化ゴム 50～10 重量部とからなる原料ゴム 100 重量部に対して補強剤 30～120 重量部を配合して成るゴム組成物を製造するにあたり、ジエン系ゴムと補強剤総量の 80 重量%以上とを 135℃以上の温度で混合し、次にゲル化ゴムと残りの補強剤を混合することを特徴とするゴム組成物の製造方法。

【請求項 5】 前記ゲル化ゴムのトルエン膨潤指数が 16～150 である請求項 4 に記載のゴム組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はジエン系ゴムに酸無水物などで変性ゲル化したゲル化ゴムを配合することによって得られる耐摩耗性を実質的に低下させることなく、ウェット性能が向上し、更に転がり抵抗が低下した例えばタイヤ用として好適なゴム組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車タイヤなどに使用するゴム組成物においては湿潤路面での走行性に優れ、転がり抵抗の低いゴム組成物が望まれている。かかる観点から、例えば特開平 10-204217 号公報にはゴム組成物に SBR ゴムゲルを配合することが提案されている。この SBR ゴムゲルは、重合中にジビニルベンゼンなどの多官能化合物で架橋させる方法と重合後のポリマーを過酸化物等で架橋させる方法で合成されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ゴムにカーボンを配合することにより、温度に対する $\tan \delta$ 曲線がブロードになり、粘弾性特性が悪化することが知られている。本発明者らはウェット性能に優れた、即ち湿潤路面でのグリップ力が高く、転がり抵抗の低いゴム組成物を開発すべく、ガラス転移温度 T_g の高いゴムをゲル化させたものを低 T_g のゴムに混合することにより、カーボンの侵入が抑えられ、0℃と 60℃の $\tan \delta$ がバランスしたゴム組成物が得られることを期待して研究を進めた。その結果、ジエン系ゴムに架橋剤等によりゲル化させたゲ

ル化ゴムを混合することによりゴム組成物の粘弾性特性が改良されることを見出した。また、低 T_g ゴムにカーボン及びその他の配合剤を予め混合し、その後、それらと高 T_g ゴムをゲル化させたゲル化ゴムを混合する 2 段混合法により調製したゴム組成物は、その粘弾性特性が更に改良されることを見出した。

【0004】 即ち、本発明の目的は、耐摩耗性を実質的に低下させることなく、ウェット性能が向上し、更に転がり抵抗を低下させることができる $\tan \delta$ バランスに優れたゴム組成物及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明に従えば、ジエン系ゴム 50～90 重量部及びトルエン膨潤指数が 16～150 のゲル化ゴム 50～10 重量部（但し合計で 100 重量部）を含んで成るゴム組成物が提供される。

【0006】 本発明に従えば、またジエン系ゴムのガラス転移温度がゲル化ゴムの転移温度より 10℃以上低い、ジエン系ゴム 50～90 重量部とゲル化ゴム 50～10 重量部とからなる原料ゴム 100 重量部に対して補強剤 30～120 重量部と配合して成るゴム組成物を製造するにあたり、ジエン系ゴムと補強剤総量の 80 重量%以上とを 135℃以上の温度で混合し、次にゲル化ゴムと残りの補強剤及び加硫剤、加硫促進剤などを含むその他の配合剤を混合することからなるゴム組成物の製造方法が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】 低 T_g （ガラス転移温度）ポリマーと高 T_g ポリマーからなるタイヤ用ゴム組成物では 0℃付近の $\tan \delta$ は両ポリマーの相溶性に大きく影響され、両ポリマーが非相溶性であれば 0℃付近の $\tan \delta$ が向上する。また、ゴムにカーボンブラックを配合することにより、 $\tan \delta$ カーブはブロード化される。そのため、低 T_g ポリマーにカーボンブラックを偏在させ、これに高 T_g ポリマーを配合することにより高 T_g ポリマー側へのカーボンブラックの侵入が抑えられ、60℃付近の $\tan \delta$ が低下する。本発明ではトルエン膨潤指数が 16～150 のゲル化ゴムを高 T_g ポリマーとして、ジエン系ゴムの低 T_g ポリマーと配合することにより両ポリマーの非相溶化が促進され、0℃付近の $\tan \delta$ が向上し、また、耐摩耗性をあまり損なわず、場合によっては向上する特性を有している。さらに本発明によって、低 T_g ポリマーにカーボンブラックなどの補強剤を偏在させ、これにゲル化ゴムを添加することにより 0℃付近の $\tan \delta$ が向上し、60℃付近の $\tan \delta$ が低下すると同時に、耐摩耗性も保持される。

【0008】 本発明において使用するゲル化ゴムは、例えばスチレンブタジエン共重合体ゴム（SBR）などのジエン系ゴムを、無水マレイン酸及び芳香族系水酸基を有するフェノール系化合物（フェノール、 t -ブチルフ

ェノール、カテコール及び t -ブチルカテコール、ハイドロキノン、並びにレゾルシン等)、あるいは過酸化物系化合物(過酸化ジクミル等)、あるいはメルカプト系化合物(トリチオシアヌル酸、1,10-デカンチオール等)を、80~250℃の温度で反応させることにより製造することができる。

【0009】前記フェノール系化合物としては、例えば以下のものを例示することができる。

モノフェノール系化合物

2,6-ジ- t -ブチル- p -クレゾールブチル化ヒドロキシアニソール(BHA) 10

2,6-ジ- t -ブチル-4-エチルフェノール
ステアリル- β -(3,5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

【0010】ビスフェノール系化合物

2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- t -ブチルフェノール)
2,2'-メチレンビス(4-エチル-6- t -ブチルフェノール)
4,4'-チオビス(3-メチル-6- t -ブチルフェノール) 20

4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6- t -ブチルフェノール)

3,9-ビス〔1,1-ジメチル-2-〔 β -(3- t -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ〕エチル〕2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン

【0011】高分子型フェノール系化合物

1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5- t -ブチルフェニル)ブタン 30

1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン
テトラキス〔メチレン-3-(3',5'-ジ- t -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン

ビス〔3,3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'- t -ブチルフェニル)ブチリックアシッド〕グリコールエステル

1,3,5-トリス(3',5'-ジ- t -ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)- S -トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)トリオン
トコフェロール(類) 40

【0012】その他のフェノール系化合物

2,6-ジ- t -ブチル-4-メチルフェノール(BHT)

モノ(またはジまたはトリ)(α -メチルベンジル)フェノール

2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- t -ブチルフェノール)

2,2'-メチレンビス(4-エチル-6- t - 50

ブチルフェノール)

4,4'-ブチリデンビス(6- t -ブチル-3-メチルフェノール)

4,4'-チオビス(6- t -ブチル-3-メチルフェノール)

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン

2,5-ジ- t -ブチルハイドロキノン

2,5-ジ- t -アミルハイドロキノン

【0013】その他の架橋剤としては例えば、有機過酸化物、例えば過酸化ジクミル、過酸化 t -ブチルクミル、ビス-(t -ブチル-ペルオキシ-イソプロピル)ベンゼン、過酸化ジ- t -ブチル、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロペルオキシド、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化2,4-ジクロルベンゾイル、過安息香酸 t -ブチル、そして、アゾビスイソブチロニトリルとアゾビスシクロヘキサンニトリルのような有機アゾ化合物、そしてジメルカプトエタン、1,6-ジメルカプトヘキサン、1,3,5-トリメルカプトトリアジンのようなジメルカプト化合物とポリメルカプト化合物、そしてビス-クロルエチルホルマルと多硫化ナトリウムのメルカプト停止反応生成物のようなメルカプト停止多硫化ゴム、塩化イオウ、ジメルカプト酸、キノン類(例えば p -キノン)、キノンジオキシム類(例えば p -キノンジオキシム、 p -キノンジオキシムベンゾエート)、ポリハロゲン化物(トリクロルメラミン、ヘキサクロロシクロペンタジエン、オクタクロロシクロペンタジエン、トリクロロメタンスルフォクロリド、ペンソトリクロリド、塩化パラフィン、PVC、クロロブレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンなど)及び金属酸化物(塩化第一すず、酸化鉛など)又はトリエタノールアミン、パラホルムアルデヒド又はポリオキシメチレン及びプロトン酸又はルイス酸(塩化スズ(II)、パラトルエンスルホン酸など)、ボラン類(例えばトリエチルアミン-クロルボラン、トリエチレンジアミン-ビスクロルボラン)、ジニロン類(フェニルヒドロキシルアシン及びテレフタルアルデヒド)、ジニトリルオキシド類(テレフタルニトリルオキシド、テレフタルヒドロキサミルクロリド)、ジニトリルイミン類(テレフタルルフェニルヒドラジドクロリド及びトリエチルアミン)、ジシドノン類(p -フェニレン-3,3'-ジシドノン)、チオニルパラフェニレンジアミンなどをあげることができる。

【0014】ここで無水マレイン酸はゴムに対して0.1重量%以上、好ましくは0.5~30重量%、 t -ブチルカテコールなどのフェノール系化合物などは0.05重量%以上、好ましくは0.1~5重量%反応させる。この反応機構は、フェノール系化合物がベンジル位又はアリル位の水素を引き抜き、生成したベンジル

ラジカル又はアリルラジカルが酸無水物に付加し、さらに生成したラジカルが他のゴム分子の二重結合に付加あるいは他のゴム分子とラジカルカップリングし、架橋が生ずるものと推測される。

【0015】本発明に係るゲル化ゴムはトルエン膨潤指数が16～150、好ましくは16～100であることが必要である。ここで、「トルエン膨潤指数」とはゲル化ゴム0.2gをトルエン100ml中に24時間浸し、その時のゴムの重量（濡れ重量）を秤量し、乾燥させ乾燥重量を秤量し、濡れ重量／乾燥重量により膨潤指数を求めた。このトルエン膨潤指数が小さすぎると耐摩耗性が悪化するので好ましくなく、逆に大きすぎると通常のゲル化させていないゴムと大差がなく、粘弾性特性の改良効果が見られない。さらに分子中に酸無水物骨格を0.1重量%以上、好ましくは0.5～10重量%含むゲル化ゴムは通常のゴムと比較して耐摩耗性の悪化が少なく、場合によっては向上する。また、過酸化

物系化合物、あるいはメルカプト系化合物により製造したゲル化ゴムをジエン系ゴムに混合し得られるゴム組成物は過酸化物系化合物、あるいはメルカプト系化合物が加硫物性に影響を与える可能性があるため、酸無水物とフェノール系化合物により製造するゲル化ゴムがより好ましい。

【0016】本発明に従ったゴム組成物はジエン系ゴム50～90重量部、好ましくは60～85重量部と前記ゲル化ゴムの少なくとも一種50～10重量部、好ましくは40～15重量部（但し合計量100重量部）とを配合する。ゲル化ゴムの配合量が少な過ぎると期待する効果が現れにくいので好ましくなく、逆に多過ぎると耐摩耗性を悪化させてしまうので好ましくない。

【0017】本発明のゴム組成物に使用するジエン系ゴムには特に限定はないが、従来から各種ゴム組成物に一般的に配合されている任意のゴム、例えば天然ゴム（NR）、ポリイソプレンゴム（IR）、スチレンブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）、アクリロニトリルブタジエン共重合体ゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、クロロプレンゴム、エチレンプロピレン共重合体ゴム、エチレンプロピレンジエン共重合体ゴム等をあげることができる。これらのゴムは単独又は任意のブレンドとして使用することができる。

【0018】本発明に従ったゴム組成物は好ましくは以下のようにして製造される。即ち、本発明によれば、ジエン系ゴム50～90重量部（好ましくは60～85重量部）とゲル化ゴム50～10重量部（好ましくは40～15重量部）とからなる原料ゴム100重量部に対してカーボンブラック、シリカなどの補強剤30～120重量部（好ましくは40～100重量部）を配合する。この際、ジエン系ゴムのガラス転移温度T_gがゲル化ゴムのT_gより10℃以上低いのが好ましく、更に好まし

くは、ジエン系ゴムと補強剤総量の80重量%以上を135℃以上の温度で混合した後、ゲル化ゴムと残りの補強剤を混合することによって所望のゴム組成物を製造することができる。

【0019】本発明のゴム組成物には、ゴム工業で通常使用される配合剤を必要に応じて配合することができる。このような配合剤としては、前記したカーボンブラック・シリカ等の補強剤の他に、例えば、加硫促進剤、加硫活性化剤、老化防止剤、可塑剤、軟化剤等が挙げられ、それぞれ必要量配合することができる。

【0020】本発明のゴム組成物は、タイヤ、ホース、コンベヤベルト、ゴムシート、防眩材等各種ゴム製品に使用することができるが、特にタイヤ用ゴム組成物として好適に用いることができる。

【0021】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0022】標準例1、実施例1～2及び比較例1 ゲル化ゴムの合成

（1）SBR1-ゲル1：スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）（ガラス転移温度-24.5℃）（日本ゼオン製NS110）500gに、無水マレイン酸5g及びtert-ブチルカタコール0.5gを加え、ニーダーで150℃にて約60分間混合してゲル化ゴムSBR1-ゲル1を製造した。このようにして得られたゴムを0.2gをトルエン100ml中に24時間浸したところ、溶解せず膨潤したことから、ゲル化していることを確認し、濡れ重量／乾燥重量により膨潤指数を算出した。またIR分析により、1780cm⁻¹の吸収を確認し、ゴム中に酸無水物構造が導入されたことを確認した。得られたSBR1-ゲル1は酸無水物含量0.8重量%及び膨潤指数18であった。

【0023】（2）SBR1-POゲル：SBR（日本ゼオン製NS110）250gをシクロヘキサン1リットルに溶解し、これに過酸化ジクミル20gを加え、オートクレーブ中、窒素下60℃で2時間攪拌後、温度を上げて150℃で45分間攪拌した。その後、10%硫酸水溶液100gを加えてゲル化ゴムを凝固させ、60℃で2日間減圧乾燥した。膨潤指数は13であった。

【0024】（3）SBR2-ゲル1：スチレン・ブタジエンゴム（日本ゼオン、NS110）をSBR1-ゲル1と同様の方法で150℃で30分間混合した以外は同様にして製造した。膨潤指数は18であった。

【0025】上で合成したゲル化ゴム及びその原料ゴムであるSBR1（日本ゼオン製NS110、T_g=-24.5℃）を用いて、表Iに示す配合内容（重量部）に従って標準例1、比較例1及び実施例1～2のゴム組成物を常法に従ってバンバリーミキサー及び練りロール機で混合混練した。得られたゴム組成物を160℃で20

分間プレス加硫して目的とする試験片を調製し、その物性を評価した。

【0026】使用した配合成分は以下の通りである。

NR（天然ゴム）：ガラス転移温度 -56°C

カーボンブラック：シースト3H（東海カーボン（株））

亜鉛華：亜鉛華3号（正同化学（株））

ステアリン酸：Lunac YA（花王石鹸（株））

老化防止剤6C：ノクラック6C（大内新興化学工業）

硫黄：油処理硫黄（軽井沢精練所）

促進剤：加硫促進剤ノクセラーCZ（大内新興化学工業）

【0027】物性評価試験は以下の方法によった。結果*

表 I

	標準例 1	比較例 1	実施例 1	実施例 2
NR	70	70	70	70
SBR1502	30	—	—	—
SBR1-POゲル	—	30	—	—
SBR1-ゲル1	—	—	30	—
SBR2-ゲル1	—	—	—	30
カーボンブラック	50	50	50	50
亜鉛華	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1
老化防止剤6C	1	1	1	1
硫黄	1.75	1.75	1.75	1.75
加硫促進剤	1	1	1	1
$\tan \delta$ (0°C)	0.282	0.301	0.305	0.314
$\tan \delta$ (60°C)	0.176	0.188	0.165	0.158
$\tan \delta$ バランス	1.602	1.601	1.848	1.987
耐摩耗性 (指数)	100	84	94	97

【0029】標準例2、実施例3～5及び比較例2～3 ジエン系ゴムとして下記のSBR3及び4、ゲル化ゴムとして下記のゴムを用いた以外は実施例1及び比較例1～2と同様にして表IIの配合（重量部）でゴム組成物を得、その物性を評価した。結果を表IIに示す。

【0030】SBR3：スチレン・ブタジエンゴム（旭化成、タフデン1000R、 T_g ： -72°C ）

SBR4：スチレン・ブタジエンゴム（日本ゼオン、Nipol 9529、 T_g ： -21°C ）

【0031】SBR4-POゲル1：スチレン・ブタジエンゴム（日本ゼオン、Nipol 9550）250gをシクロヘキサン1リットルで溶解し、過酸化ジクミル37.5gを加えて、SBR1-POゲルと同様の方法で作製した。膨潤指数は13であった。

SBR4-ゲル1：スチレン・ブタジエンゴム（日本ゼ

*は表Iに示す。

$\tan \delta$ (0°C 及び 60°C)：スペクトロメーター

（（株）東洋精機製作所製）を用いて、振幅 $\pm 2\%$ 、振動20Hz、静歪10%で測定した。 $\tan \delta$ (0°C)の値が大きいほど湿潤路面でのグリップが高いことを示し、 $\tan \delta$ (60°C)の値が小さいほど転がり抵抗が少ないことを示す。

耐摩耗性：岩本製作所製ランボーン試験機を用いてJIS K6264に準拠して測定し、比較例1の値を100として指数表示した。この値が大きい方が耐摩耗性は良好である。

【0028】

【表1】

オン、Nipol 9550）をSBR1-ゲル1と同様の方法でゲル化ゴムを作製した。膨潤指数は14であった。

SBR4-POゲル2：スチレン・ブタジエンゴム（日本ゼオン、Nipol 9550）250gをシクロヘキサン1リットルで溶解し、過酸化ジクミル20gを加えて、SBR1-POゲルと同様の方法で作製した。膨潤指数は18であった。

SBR4-ゲル2：スチレン・ブタジエンゴム（日本ゼオン、Nipol 9550）をSBR2-ゲルと同様の方法でゲル化ゴムを作製した。膨潤指数は25であった。

SBR5-ゲル：スチレン・ブタジエンゴムゲル（日本ゼオン、2001）。膨潤指数は72であった。

【0032】

【表2】

表 11

	標準例2	比較例2	比較例3	実施例3	実施例4	実施例5
SBR 3	70	70	70	70	70	70
SBR 4	30	—	—	—	—	—
SBR 4-PGゲル1	—	30	—	—	—	—
SBR 4-ゲル1	—	—	30	—	—	—
SBR 4-PGゲル2	—	—	—	30	—	—
SBR 4-ゲル2	—	—	—	—	30	—
SBR 5-ゲル	—	—	—	—	—	30
カーボン	70	70	70	70	70	70
亜鉛華	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
老防6C	1	1	1	1	1	1
アロマオイル	15	15	15	0	15	15
硫黄	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
促進剤	1	1	1	1	1	1
tan δ (0℃)	0.450	0.457	0.454	0.509	0.513	0.517
tan δ (60℃)	0.272	0.332	0.325	0.265	0.260	0.277
tan δ バランス	1.658	1.377	1.397	1.921	1.975	1.866
耐摩耗性 (指数)	100	82	84	93	98	95

【0033】標準例3～5、実施例6～7及び比較例4～5

ゴム成分として表Vに示すものを用いて、実施例1及び比較例1～2と同様にして表IIIに示す配合（重量部）で第1段工程及び第2段工程の2段工程で配合してゴム組成物を得、その物性を評価した。なお1段工程の配合は実施例1及び比較例1～2と同様の方法にて混合混練し、2段工程の配合は加硫系以外の配合剤をバンバリーミキサーで混合混練し、放出後加硫系配合剤をロールで加えて混合混練した。結果を表IIIに示す。

【0034】SBR3及びSBR4：前述の通り
SBR5：スチレン・ブタジエンゴム（日本エラストマー、アサブレン303、Tg：-33℃）

【0035】SBR4-ゲル1及びSBR4-ゲル2：前述の通り

SBR5-ゲル1：スチレン・ブタジエンゴム（日本エラストマー、アサブレン303）をSBR1-ゲル1と同様の方法でゲル化ゴムを作製した。膨潤指数は10であった。

SBR5-ゲル2：スチレン・ブタジエンゴム（日本エラストマー、アサブレン303）をSBR2-ゲルと同様の方法でゲル化ゴムを作製した。膨潤指数は17であった。

【0036】

【表3】

表 III

	標準例 3	標準例 4	比較例 4	実施例 6	標準例 5	標準例 6	比較例 5	実施例 7
1 段工程								
SBR 3	70	70	70	70	70	70	70	70
SBR 4	45	—	—	—	—	—	—	—
SBR 5	—	—	—	—	30	—	—	—
カーボン	70	70	70	70	70	70	70	70
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
老防 6 C	1	1	1	1	1	1	1	1
アロマオイル	0	0	15	15	15	15	15	15
NP	160	160	160	160	160	160	160	160
2 段工程								
SBR 4	—	45	—	—	—	—	—	—
SBR 4-GEL 1	—	—	30	—	—	—	—	—
SBR 4-GEL 2	—	—	—	30	—	—	—	—
SBR 5	—	—	—	—	—	30	—	—
SBR 5-GEL 1	—	—	—	—	—	—	30	—
SBR 5-GEL 2	—	—	—	—	—	—	—	30
硫黄	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
促進剤	1	1	1	1	1	1	1	1
tan δ (0℃)	0.450	0.415	0.460	0.475	0.446	0.415	0.450	0.468
tan δ (60℃)	0.272	0.219	0.295	0.221	0.319	0.252	0.328	0.239
tan δ バランス	1.654	1.895	1.559	2.149	1.398	1.647	1.372	1.958
耐摩耗性(指数)	100	102	82	97	100	136	86	125

【0037】標準例7及び実施例8～13

表IVに示す配合(重量部)を用いた以外は実施例1と同様にして配合してゴム組成物を得、その物性を評価した。結果を表IVに示す。

【0038】SBR3及びSBR4：前述の通り

【0039】SBR4-ゲル3：スチレン・ブタジエンゴム(日本ゼオン、Nipol 9529、Tg；-21℃)400gに1,10-デカンチオール10gを加え、ニーダーにて185℃で40分間混合し、ゲル化ゴムを作製した。膨潤指数は21であった。

SBR4-ゲル4：スチレン・ブタジエンゴム(日本ゼオン、Nipol 9529、Tg；-21℃)400gにトリチオシアヌル酸9gを加え、ニーダーにて190℃で15分間混合し、ゲル化ゴムを作製した。膨潤指数は32であった。

SBR4-ゲル5：スチレン・ブタジエンゴム(日本ゼオン、Nipol 9529、Tg；-21℃)400gに過酸化ジクミル7gを加え、ニーダーにて175℃で5分間混合し、ゲル化ゴムを作製した。膨潤指数は1

30 6であった。

SBR4-ゲル6：スチレン・ブタジエンゴム(日本ゼオン、Nipol 9529、Tg；-21℃)400gにベンゾキノ7g、無水マレイン酸10gを加え、ニーダーにて180℃で20分間混合し、ゲル化ゴムを作製した。膨潤指数は18であった。

SBR4-ゲル7：スチレン・ブタジエンゴム(日本ゼオン、Nipol 9529、Tg；-21℃)400gにフェノール11g、無水マレイン酸10gを加え、ニーダーにて180℃で30分間混合し、ゲル化ゴムを作製した。膨潤指数は17であった。

SBR4-ゲル8：スチレン・ブタジエンゴム(日本ゼオン、Nipol 9529、Tg；-21℃)400gにハイドロキノ11g、無水マレイン酸10gを加え、ニーダーにて180℃で40分間混合し、ゲル化ゴムを作製した。膨潤指数は29であった。

【0040】

【表4】

表 IV

	標準例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
1 段目							
SBR 3	70	70	70	70	70	70	70
SBR 4	45	—	—	—	—	—	—
SBR 4-ゲル 3	—	30	—	—	—	—	—
SBR 4-ゲル 4	—	—	30	—	—	—	—
SBR 4-ゲル 5	—	—	—	30	—	—	—
SBR 4-ゲル 6	—	—	—	—	30	—	—
SBR 4-ゲル 7	—	—	—	—	—	30	—
SBR 4-ゲル 8	—	—	—	—	—	—	30
カーボンブラック	70	70	70	70	70	70	70
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤 6 C	1	1	1	1	1	1	1
アロマオイル		15	15	15	15	15	15
硫黄	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
加硫促進剤	1	1	1	1	1	1	1
tan δ (0℃)	0.466	0.452	0.455	0.515	0.505	0.533	0.535
tan δ (60℃)	0.296	0.268	0.279	0.291	0.271	0.272	0.287
tan δ バランス	1.574	1.687	1.631	1.770	1.663	1.960	1.864
耐摩耗性 (指数)	100	98	95	87	86	87	88

【0041】標準例8～9及び実施例14～19

表Vに示す配合(重量部)を用いた以外は実施例6～7と同様にして第1段及び第2段の2工程で配合してゴム組成物を得、その物性を評価した。結果を表Vに示す。

【0042】SBR3～SBR5：前述の通り

SBR4-ゲル3～SBR4-ゲル8：前述の通り

【0043】

【表5】

表 V

	実施例8	実施例9	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
1段工程								
SBR 3	70	70	70	70	70	70	70	70
SBR 4	45	-	-	-	-	-	-	-
SBR 5	-	-	-	-	-	-	-	-
カーボンブラック	70	70	70	70	70	70	70	70
亜鉛華	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤 C	1	1	1	1	1	1	1	1
アロマオイル	0	0	15	15	15	15	15	15
NP	160	160	160	160	160	160	160	160
2段工程								
SBR 4	-	45	-	-	-	-	-	-
SBR 4-ゲル3	-	-	30	-	-	-	-	-
SBR 4-ゲル4	-	-	-	30	-	-	-	-
SBR 4-ゲル5	-	-	-	-	30	-	-	-
SBR 4-ゲル6	-	-	-	-	-	30	-	-
SBR 4-ゲル7	-	-	-	-	-	-	30	-
SBR 4-ゲル8	-	-	-	-	-	-	-	30
硫黄	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
加硫促進剤	1	1	1	1	1	1	1	1
tan δ (0℃)	0.466	0.414	0.443	0.419	0.513	0.510	0.507	0.485
tan δ (50℃)	0.296	0.234	0.235	0.233	0.285	0.245	0.241	0.241
tan δ バランス	1.574	1.769	1.885	1.798	1.800	2.073	2.103	2.012
耐摩耗性 (指数)	100	101	92	110	102	106	117	109

【0044】

【発明の効果】以上の通り、本発明に従ったゲル化ゴムを配合したゴム組成物は、0℃での $\tan \delta$ が高く（ウェット制動良好）、そして60℃の $\tan \delta$ が低い

30 （転がり抵抗良好）ゴム組成物を得ることができ、粘弾性に優れたゴム組成物としてタイヤなどの用途に好適である。またコンベアベルト、ゴムホース、防舷材、ゴムシート等にも用いることができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 三原 諭

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

Fターム(参考) 4J002 AC011 AC031 AC061 AC071
AC081 AC091 AC112 BB151
BB181 DA036 FD016 GN01